

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 4 月 13 日 (13.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/038507 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 77/00 (2006.01) C08K 5/20 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) C08K 9/06 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

(74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目 10 番 1 号 九段勸業ビル 6 階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/017852

(22) 国際出願日:

2005 年 9 月 28 日 (28.09.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2004-293153 2004 年 10 月 6 日 (06.10.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社 (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大山 一 (OOYAMA, Hajime) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目 6 番 2 号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内 Kanagawa (JP). 角田 守男 (TSUNODA, Morio) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目 6 番 2 号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYAMIDE RESIN MOLDING MATERIAL FOR FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: フィルム用ポリアミド樹脂成形材料およびその製造方法

(57) Abstract: A polyamide resin molding material for films which is obtained by mixing (A) 90-99 parts by weight of polyamide resin pellets, (B) 10-1 part by weight of a masterbatch comprising a polyamide resin and, compound therewith, 2-8 wt.% inorganic particles and 1-5 wt.% bisamide compound, and (C) 0.005-0.1 part by weight of a bisamide compound powder, the sum of (A) and (B) being 100 parts by weight. The polyamide resin molding material for films is suitable for use in producing a polyamide resin film which is excellent in transparency, slip properties, and printability and which, even when having been formed continuously, is less apt to have appearance defects such as die lines or fisheyes.

(57) 要約: 本発明は、(A) と (B) の合計を 100 重量部として、(A) ポリアミド樹脂ペレット 90~99 重量部と、(B) ポリアミド樹脂に無機粒子 2~8 重量% 及びビスアミド化合物 1~5 重量% を配合したマスターバッチ 10~1 重量部と、(C) ビスアミド化合物粉体 0.005~0.1 重量部とを混合して成るフィルム用ポリアミド樹脂成形材料に関する。上記フィルム用ポリアミド樹脂成形材料は、透明性、滑り性、印刷性に優れ、連続製膜を行ってもダイラインやフィッシュアイ等の外観不良が生じ難いポリアミド樹脂フィルムの製造に好適に使用できる。

WO 2006/038507 A1

明 細 書

フィルム用ポリアミド樹脂成形材料およびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、透明性、滑り性、印刷性、外観および生産性の優れたポリアミド樹脂フィルムの製造に好適なポリアミド樹脂成形材料およびそれから得られるフィルムに関する。

背景技術

- [0002] ポリアミド樹脂製フィルムは、ガスバリアー性、機械的・熱的特性などに優れているため、食品包装を主体として、単層フィルム、他樹脂との多層フィルム、他材料とのラミネートフィルム等として、広範囲な用途に使用されている。ポリアミド樹脂製フィルムの透明性は、内容物の見栄えに大きく影響するので重要な特性であり、一般的には透明性が良好なものが要望されている。また、滑り性が悪いと、製袋時にフィルムが引っ掛かったり、多色印刷時にインクの印刷ズレが生じたりすることがある。このため、フィルムの滑り性は、フィルムの生産性や品質・商品価値の点から極めて重要な特性である。このようにフィルムの透明性と滑り性の両立を図らねばならないが、透明性の良好なフィルムの表面は平滑であるが、平滑なフィルム表面は滑りが悪く、両特性は相反する性質である。
- [0003] かかるポリアミド樹脂製フィルムの改良のために、従来から種々の方法が試みられてきた。例えば、シリカ、タルク等の無機粒子を配合する方法（例えば特許文献1参照）、特定のビスアミドを配合する方法（例えば特許文献2参照）等が知られている。しかしながら、無機粒子を配合する方法では、無機粒子の表面活性が高い場合には、ポリアミド樹脂の熱安定性が不良になり、フィッシュアイと称される粒状欠陥や、ダイラインと称される筋状の外観不良が生じ易く、外観に優れたフィルムを安定的に連続生産することが難しい。そこで、フィルム用無機粒子として代表的なシリカを配合する場合に、シリカの表面処理を行うことが提案されている（例えば特許文献3参照）。かかる処理をした無機粒子とビスアミドを配合することにより透明性と滑り性については比較的良好な結果が得られる様になった。

[0004] 一方、ポリアミド樹脂にシリカ等の微細無機粒子を配合する一般的な方法として、(1)ペレット表面に静電気を利用して無機粒子を付着させる方法、(2)ペレット表面に低粘稠液体を用いて無機粒子を付着させる方法、(3)無機粒子を高濃度に混練したマスターバッチを製造してポリアミド樹脂と配合する方法、(4)ポリアミド樹脂の重合時に無機粒子を添加する方法などが採用されてきた。

[0005] しかし、(1)、(2)及び(3)の方法により、上述のフィルム改良のための無機粒子やビスアミドの配合を行っても、ポリアミド樹脂中の無機粒子の分散が不十分なため、得られるフィルムはフィッシュアイの発生が避けられない。一方(4)の方法は、無機粒子の分散は十分良好に行われるが、ポリアミド樹脂の熱安定性が悪くなり、長時間の重合後のペレットに焼けが混入し、フィルムを製造するとフィッシュアイ、ダイライン等の外観不良が発生する恐れがある。従って、従来の一般的な無機粒子の配合方法では、必ずしも外観欠陥の発生しない長時間安定した生産が困難な状況であった。

[0006] 特許文献1:特公昭54-4741号公報

特許文献2:特公昭44-9825号公報

特許文献3:特開昭63-251460号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上述のような従来の無機粒子の配合法で製造されたフィルム用ポリアミド樹脂が有する欠点を克服し、透明性、滑り性、印刷性に優れ、連続製膜を行ってもダイラインやフィッシュアイ等の外観不良が生じ難いフィルム用ポリアミド樹脂成形材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、無機粒子をマスターバッチにより、ビスアミドの所定量の一部をマスターバッチにより、ビスアミドの残りを粉体のまま、それぞれポリアミド樹脂に配合することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明の第1の要旨は、(A)と(B)の合計を100重量部として、(A)ポリアミド樹脂ペレット90～99重量部と、(B)ポリアミド樹脂に無機粒子2～8重量%及び

ビスアミド化合物1～5重量%を配合したマスターバッチ10～1重量部と、(C)ビスアミド化合物粉体0.005～0.1重量部とを混合して成るフィルム用ポリアミド樹脂成形材料に存する。

[0010] 本発明の第2の要旨は、(A)と(B)の合計を100重量部として、(A)ポリアミド樹脂ペレット90～99重量部と、(B)ポリアミド樹脂に無機粒子2～8重量%及びビスアミド化合物1～5重量%を配合したマスターバッチ10～1重量部と、(C)ビスアミド化合物粉体0.005～0.1重量部とをフィルム製造用押出機に供給し、成膜することを特徴とするポリアミド樹脂フィルムの製造方法に存する。

[0011] 本発明の第3の要旨は、上記のポリアミド樹脂成形材料から成形されたポリアミド樹脂フィルムに存する。

[0012] なお、本発明に係わるフィルム用ポリアミド樹脂成形材料とは、本明細書の記載から明らかな様に、(A)、(B)、(C)の成分を、コンパウンディングと称される溶融混練をすることなく、好ましくは、例えばタンブラーミキサーやナウターミキサー等の混合装置にて均一に攪拌混合した(「ドライブレンド」と称す。)材料であり、そのままフィルム製造用の成形機に供給して製膜する材料を称す。なお、上述の如く、混合装置にて(A)、(B)、(C)を攪拌混合したものをドライブレンド物と称すこともある。

発明の効果

[0013] 本発明のポリアミド樹脂成形材料を使用することにより、生産を途中で停止することなく長時間連続して製膜することが可能であり、且つ、得られるフィルムは外観、透明性、滑り性、印刷性が優れているので、製造コストの低下が期待できると共に、ポリアミド樹脂フィルムの食品包装等へ用途を拡大する効果がある。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の代表例であり、これらの内容に本発明は限定されるものではない。本発明における(A)ポリアミド樹脂ペレットに使用されるポリアミド樹脂としては、3員環以上のラクタム、重合可能な ω -アミノ酸、二塩基酸とジアミン等の重縮合によって得られるポリアミド樹脂を用いることが出来る。具体的には、 ϵ -カプロラクタム、アミノカプロン酸、エナントラクタム等のラクタム類；7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカ

ン酸、9-アミノノナン酸、 α -ピロリドン、 α -ピペリドン等の ω -アミノ酸類の重合体；ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシレンジアミン等のジアミンと、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二塩基酸、グルタル酸等のジカルボン酸との重縮合体またはこれらの共重合体が例示される。さらに具体的には、ポリアミド4、6、7、8、11、12、6・6、6・10、6・11、6・12、6T、6/6・6、6/12、6/6T、6I/6T等が例示される。これらポリアミド樹脂は、単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。これらのポリアミド樹脂中、得られるフィルムの熱的・機械的特性の面から、特にポリアミド6樹脂、ポリアミド6/66共重合樹脂が好適に使用できる。

- [0015] 本発明におけるポリアミド樹脂ペレット(A)の形状は、球、円筒、角柱、板状のいずれでもよいが、ペレット体積として $0.5 \sim 10 \text{ cm}^3/\text{g}$ 程度の大きさが好ましく、更に好ましくは $1 \sim 8 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。例えば、円柱状においては長さ $1 \sim 5 \text{ mm}$ で、径が $1 \sim 4 \text{ mm}$ のペレットが、本発明のポリアミド樹脂材料の製造においての取り扱いやすさ、および製膜時の押出機への喰い込みの安定性から好ましく使用される。
- [0016] また、本発明に使用されるポリアミド樹脂において、JIS K6933-99に従って、96%硫酸中濃度1%、温度に 23°C で測定した粘度数は、通常 $115 \sim 300$ 、好ましくは、 $130 \sim 210$ の範囲である。粘度数が低すぎると、得られるフィルムの機械的特性が不十分であり、高すぎると製膜が困難になる。
- [0017] 更に、本発明に使用されるポリアミド樹脂において、低分子量物の含有量を測定する方法であるJIS K6920-1に準じて測定される水抽出量は、通常1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下である。水抽出量が多いと、ダイスロ周辺に、モノマー、ダイマーを始めとする低分子量物が付着し易く、そうした低分子量物がフィルムに接したり、付着したりすることによって、フィッシュアイ等の外観不良が生じ易くなる。
- [0018] 本発明に使用される無機粒子の種類は特に制限はなく、従来、樹脂の充填材として慣用されているものの中から任意のものを選択して使用することが出来る。具体的には、クレー、カオリン、焼成カオリンに代表されるシリカ-アルミナ系粘土鉱物(含水ケイ酸アルミニウム類)、タルクに代表されるシリカ-マグネシウム類、ケイ酸カルシウム、シリカ、ゼオライト、アルミナ、炭酸カルシウム等が挙げられるが、これらの中で、特

にタルク、カオリン、焼成カオリン、シリカ、ゼオライトが易分散性の点から好適である。中でも、シリカ、ゼオライトが特に好適である。

- [0019] これらの無機粒子は、粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子を含まず、かつ平均粒径が $0.4\sim 6\mu\text{m}$ の範囲にあるものが好適である。粒径が大きいと、フィッシュアイの発生の原因になり、粒径が小さ過ぎると分散性が不良になり、また無機粒子の二次凝集によるフィッシュアイを招き易くなって好ましくない。
- [0020] また、無機粒子は、上述のものを1種単独で、もしくは2種以上を組み合わせ使用とする。その配合量は、全ポリアミド樹脂、すなわち本発明の成形材料中に占めるポリアミド樹脂の総重量を100%として、 $0.02\sim 0.8$ 重量%、好ましくは $0.05\sim 0.5$ 重量%の範囲で選ばれる。無機粒子の配合量が少ないと、得られるフィルムの滑り性の改良がみられず、配合量が多すぎると透明性が低下する。
- [0021] 本発明の無機粒子として好ましく使用されるシリカとしては、いわゆる湿式シリカ、及び乾式シリカの何れも使用出来、BET法による比表面積が、通常 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ、JIS K5101-13に従って測定した吸油量が、通常 $50\text{ml}/100\text{g}$ 以上である。
- [0022] 本発明の無機粒子として好ましく使用されるゼオライトとしては、無定形、結晶形を問わないが、X線法の測定で無定形であるゼオライトが好ましい。X線法で測定して結晶構造が認められるゼオライトを使用すると、得られるフィルムの延伸安定性が低下し、延伸破断が頻発しやすい。ゼオライトの形状としては、特に規定はないが、球状でも多角形状をした微粒子でもよい。好ましくは、球状または立方体の形状を有するものである。
- [0023] ゼオライトのJIS K5101-13法にて測定される吸油量は、通常 $1\sim 70\text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは $5\sim 70\text{ml}/100\text{g}$ である。吸油量が低すぎると延伸安定性が低下し、高すぎると延伸した時に滑り性の改良効果が小さい。また、ゼオライトの化学組成は、 SiO_2 が $40\sim 60$ 重量%、 Al_2O_3 が $20\sim 45$ 重量%、 Na_2O が $6\sim 9$ 重量%、 CaO が $0\sim 8$ 重量%であるのが好ましい。
- [0024] 本発明に使用される無機粒子は、シランカップリング剤(シラン処理剤)やチタニウム系処理剤等の周知の表面処理剤で表面処理したものを使用すると、良好な分散

性が得られると同時に、得られるフィルムの透明性も改良されるので好ましい。表面処理剤の種類や表面処理の方法については特に限定されるものではないが、シランカップリング剤による処理が好ましい。特に、無機粒子として、表面処理されたシリカ、ゼオライトを用いると、得られるフィルムの透明性、滑り性において好ましい結果が得られる。

[0025] 本発明で好ましく用いるシランカップリング剤としては、オルガノシロキサン基を有するものである。具体的にオルガノ基としては、メチル、エチル、プロピル等のアルキル基；ビニル、アリル等のアルケニル基；シクロプロピル、シクロヘキシル等のシクロアルキル基；フェニル、ベンジル等のアリール基； γ -アミノプロピル、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピル等のアミノアルキル基、 γ -グリシドキシ、 γ -クロロプロピル、 γ -メルカプトプロピル等のようにクロル、チオール、エポキシ等の官能基を含むものも挙げられる。

[0026] 具体的には、トリメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、N, N'-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ジエチルトリメチルシリルアミン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)トリフロロアセトアミド、ステアリルトリメトキシシラン等を挙げることができる。特に γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシランが好適である。

[0027] シランカップリング剤の使用量は、無機粒子に対して、通常1~99重量%、好ましくは2~70重量%、さらに好ましくは5~40重量%である。シランカップリング剤の使用量が無機粒子に対して1重量%より少ないとフィルム白濁化を防止する効果が小さくなり、一方、99重量%を超えると、カップリング剤同志の凝集が起こり易くなり、フィルム中のフィッシュアイ等の外観不良となる惧れがある。

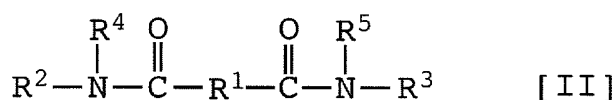
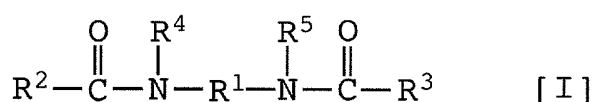
[0028] シランカップリング剤による無機粒子の表面処理の方法は特に制限はなく、それ自体公知の方法により行われる。具体的には、例えば、無機粒子に、水で希釈したシランカップリング剤を加熱下に加えて攪拌し、シランカップリング剤で処理した無機粒子

を調製し、乾燥後、これを(B)成分であるマスターバッチの製造時に配合し、溶融混練する方法、或いは、無機粒子とシランカップリング剤およびポリアミド樹脂とをドライブレンドし、そのブレンド物を溶融混練し、マスターバッチの製造を行う方法等が挙げられる。

[0029] 本発明の(B)マスターバッチ中の無機粒子の配合量は2～8重量%である。無機粒子が2重量%より少ない配合量であると、大量のマスターバッチを使用することになり、フィルム製造時の熱安定性が悪化し、フィルム品質が低下する。一方、8重量%より多いと、無機粒子の分散が低下し、フィッシュアイ等のフィルムの外観不良を引き起こす。マスターバッチ中の無機粒子の配合量は、更に好ましくは2.5～7.5重量%、特に好ましくは3～7重量%である。

[0030] 本発明材料において、滑り性および透明性を改良する目的で配合されるビスアミド化合物としては、下記一般式[I]又は[II]で表される化合物が用いられる。

[0031] [化1]



[0032] 式中、R¹は2価の炭化水素残基、R²及びR³は1価の炭化水素残基、R⁴及びR⁵は水素原子、または1価の炭化水素残基を示す。

[0033] 前記一般式[I]のビスアミド化合物としては、例えば、ジアミンとモノカルボン酸の反応により得られるアルキレンビス脂肪酸アミド、アリーレンビス脂肪酸アミドが挙げられる。当該ジアミンとしては、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等のアルキレンジアミン、フェニレンジアミン、ナフタレンジアミン等のアリーレンジアミン、キシリレンジアミン等のアリーレンアルキルジアミン等が挙げられる。またモノカルボン酸としては、ステアリン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、エライジン酸、モンタン酸等の脂肪酸などが挙げられる。これらの中で代表的なものとして、N, N'-メチレンビスス

テアリン酸アミド及びN, N' -エチレンビスステアリン酸アミドを挙げることが出来る。

[0034] 前記一般式[II]で表されるビスアミド化合物は、モノアミンとジカルボン酸の反応で得られる。モノアミンとしては、例えば、エチルアミン、メチルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、デシルアミン、ペンタデシルアミン、オクタデシルアミン、ドデシルアミン等のアルキルアミン、アニリン、ナフチルアミン等のアリールアミン、ベンジルアミン等のアラルキルアミン、シクロヘキシルアミン等のシクロアルキルアミン等が挙げられ、ジカルボン酸としてはテレフタル酸、p-フェニレンジプロピオン酸、コハク酸、アジピン酸等が挙げられる。これらの中で代表的なものとして、N, N' -ジオクタデシルテレフタル酸アミド等のジオクタデシル二塩基酸アミドを挙げることが出来る。

[0035] これらのビスアミド化合物は一種を用いても良いし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明において、上記ビスアミド化合物は、(B)成分のマスタバッチ中と、(C)成分のビスアミド化合物粉体とに分割して配合されることを特徴とする。上記ビスアミド化合物の(B)成分(マスタバッチ)中の配合量としては、1~5重量%、(C)成分(粉体)としての配合量は、(A)成分および(B)成分の合計100重量部に対して0.005~0.1重量部であり、本発明のポリアミド樹脂成形材料全体での配合量としては、全ポリアミド樹脂に対し、好ましくは0.015~0.6重量%、より好ましくは0.02~0.5重量%の範囲である。配合量が少ないと、滑り性改良の効果が観られず、多すぎるとフィルムの印刷性やラミネート加工時の密着性が低下するので好ましくない。

[0036] 本発明材料において、ビスアミド化合物は、フィルムの透明性、滑り性の改良を主目的として配合されるが、(B)成分中のビスアミドは、無機粒子の分散性改良の目的も併せ持ち、(C)成分としてのビスアミド粉体は押出機への喰い込み安定性効果のために必須である。従って、(B)成分中においては、無機粒子/ビスアミド化合物の配合比率(重量比)は、1~5の範囲が好ましい。配合比率が1より小さく、同時にビスアミド化合物の配合量が5重量%以上となる様な配合では、マスタバッチの製造時に安定した熔融混練が難しく、無機粒子の分散性も低下する。配合比率が5より大きい場合は、無機粒子の分散が難しく、得られるフィルムに外観不良が発生しやすい。

[0037] 本発明の(B)成分であるマスタバッチの製造法は特に限定されるものではなく、公知の方法により製造され、好ましくはペレット状である。例えば、所定量のポリアミド

樹脂、無機粒子、ビスアミド化合物をドライブレンド後、押出機により溶融、混練し、定法によりペレット化することによりマスターバッチペレットが得られる。その際、ポリアミド樹脂ペレット表面に無機粒子を均一に付着させ、分散を容易にするため、水や液状界面活性剤でポリアミド樹脂表面を濡らした後、ドライブレンド、溶融混練を行うことも好ましい。また、マスターバッチペレットの形状や大きさは、ポリアミド樹脂ペレット(A)と同等もしくは類似しているのが、マスターバッチとポリアミドペレットとの分離の防止の観点から好ましい。

[0038] 本発明の成形材料は、ポリアミド樹脂、無機粒子及びビスアミド化合物の3成分を必須成分とする。従来、この様に3成分から成る組成物の製造は、通常、3成分を一括ドライブレンドする方法、または無機粒子をポリアミドの重合時に内添し、これにビスアミド化合物をドライブレンドする配合方法により製造されてきた。しかして、本発明では、この3成分を次のように配合することにより、得られるフィルムの外観不良の発生が抑制でき、同時に優れた透明性、滑り性、印刷性を得られる。

[0039] 即ち、無機粒子2～8重量%およびビスアミド化合物1～5重量%をポリアミドに配合したマスターバッチ(B)を作成し、そのマスターバッチ(B)とビスアミド化合物粉体(C)及びポリアミド樹脂ペレット(A)との3種類を用いて配合する。マスターバッチ(B)の配合量は、ポリアミド樹脂ペレット(A)との合計量のうち、1～10重量%、好ましくは2～8重量%である。1重量%より少ない場合は、無機粒子等がフィルム中で不均一に分散するため、透明性にむらが発生する。10重量%より多いとフィルム製造時に熱安定性が悪化し、フィルム外観不良が発生しやすくなる。またビスアミド化合物粉体(C)の配合量は、(A)および(B)成分の合計量100重量部当り0.005～0.1重量部、好ましくは0.01～0.08重量部である。0.005重量部より少ないと、フィルム製造時の押出機への安定した喰い込み性が保証されないし、0.1重量部より多いと、やはり押出機への安定した喰い込みに障害が発生する。

[0040] ポリアミド樹脂ペレット(A)とマスターバッチ(B)に使用されるポリアミドは、同じでも異なってもよい。異なっている場合はマスターバッチ(B)中のポリアミドの融点または溶融粘度は、ポリアミド樹脂ペレット(A)のそれらより低いのが好ましい。また、マスターバッチ(B)中のビスアミド化合物とビスアミド化合物粉体(C)中のビスアミド化

合物も、同じであっても異なってもよい。

[0041] 本発明に係わる材料の製造は、(A)、(B)、(C)成分を混合することにより行われる。混合はフィルム製造前のいずれの時点でも通常の方法により可能であり、例えば(A)、(B)および(C)をドライブレンドし、フィルム製造用の押出機のホッパーに供給する方法、またフィルム製造押出機のホッパーに(A)、(B)および(C)を別々に定量フィーダーで供給する方法等が好ましく採用できる。

[0042] また、本発明材料は必須成分である上記(A)、(B)、(C)成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲で添加剤を含有することが出来る。例えば、外観欠陥発生防止効果の更なる向上のために、3～6価の脂肪族アルコールと炭素数10～22の脂肪酸との部分エステル化合物および／またはヒドロキシ脂肪酸のマグネシウム金属塩を含有させてもよい。3～6価の脂肪族アルコールと炭素数10～22の脂肪酸との部分エステル化合物の脂肪族アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチルプロパン、ペンタエリスリトール、メソエリスリトール、ソルビトール等が挙げられる。また、炭素数10～22の脂肪酸としては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチル酸、ステアリン酸、ベヘン酸等が挙げられる。脂肪酸の炭素骨格には、水酸基等の置換基が存在していてもよい。こうした脂肪族アルコール類と脂肪酸とのエステル化合物は、実質的に部分エステルであることが必要であり、好ましくは、多価アルコール中の水酸基全体の30%以上がエステル化せず、残存しているものが用いられる。中でも、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールモノベヘネート、ペンタエリスリトールジベヘネート等の使用が好ましい。こうした部分エステル化合物は、単独もしくは複数の化合物を併用して使用することが出来る。

[0043] また、ヒドロキシ脂肪酸のマグネシウム金属塩は、炭素数12～30のヒドロキシカルボン酸とマグネシウムの塩であり、例えば、ヒドロキシカルボン酸とマグネシウム酸化物もしくは水酸化物と加熱直接反応によって得ることが出来る。この際、マグネシウム酸化物もしくは水酸化物を過剰に加えて、塩基性の高いヒドロキシ脂肪酸マグネシウム塩を合成すると、より良好な結果が得られる。具体的には、ラウリン酸、ミリスチン酸

、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸などの脂肪族カルボン酸をヒドロキシ化した化合物のマグネシウム塩である。脂肪酸の炭素数が小さいと所定の効果が得られず、炭素数が大き過ぎると得られるフィルムの透明性の低下が生じるため好ましくない。このため、炭素数は通常12～30、好ましくは12～24の範囲で選ばれる。脂肪族アルコールと脂肪酸との部分エステル化合物およびヒドロキシ脂肪酸のマグネシウム塩の配合量は、ポリアミド樹脂100重量部に対し、通常0.01～0.7重量部、好ましくは0.03～0.4重量部である。配合量が少ないと、得られるフィルムの外観改良効果が不十分であり、配合量が多すぎると、印刷特性が悪化する。

[0044] 多価アルコールの部分エステルおよびヒドロキシ脂肪酸のマグネシウム金属塩の配合は、ポリアミド樹脂のペレット状原料にドライブレンドするいわゆる外添法でも、溶融混合する練込法でも、あるいは、高濃度に含有する原料を配合するいわゆるマスターバッチ法でも、重合時に添加する内添法でも、いずれの方法も可能である。特にマスターバッチ(B)に同時に添加、溶融混練するのが好ましい。

[0045] 更に、上記の配合物以外に当該業者に周知の各種の添加剤、例えば、ヒンダードフェノール、リン酸エステルや亜リン酸エステル等の酸化防止剤、トリアジン系化合物等の耐候性改良剤、顔料、染料等の着色剤、帯電防止剤、滑剤、界面活性剤などを含有してもよい。

[0046] 本発明の成形材料を用いてポリアミド樹脂フィルムを製造するには、(A)、(B)及び(C)成分の所定量、及び要すれば他の添加物とを、予めドライブレンドし、或いは予めブレンドすることなく、フィルム製造用成形機に供給し、定法に従って、製膜すればよい。本発明の成形材料が適用されるフィルム製膜法としては、公知のフィルム製膜法が何れも適用可能であるが、好ましくは、Tダイ法、インフレーション法などである。本発明のポリアミドフィルムは、未延伸フィルムのまま、もしくは一軸延伸、二軸延伸などの延伸工程を経て延伸フィルムとして使用される。また、本発明の成形材料を使用したフィルムは、単層ポリアミドフィルムであってもよいし、共押出やラミネート等による他の樹脂との積層フィルムであってもよい。

[0047] 本発明のポリアミド樹脂フィルムの厚みは、特に規定されるものではないが、厚ければガスバリアー性が向上する一方、透明性が低下し、薄すぎるとポリアミド樹脂が本

来持っている強度が低下する。この点を鑑みれば、ポリアミド樹脂単層としての厚みは、未延伸フィルムでは通常2～100 μm 、延伸フィルムでは通常2～50 μm であることが好ましく、積層フィルム全体としての厚みは通常10～300 μm 程度であり、そのうちのポリアミド樹脂層としての厚みは、前記単層としての厚みと同様の範囲が良い。

実施例

[0048] 以下、本発明を実施例及び比較例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例で使用した添加剤成分、表面処理無機粒子の製造法、得られたフィルムの評価法は次の通りである。

[0049] <添加剤成分>

(1)ポリアミド樹脂:ポリアミドー6、三菱エンジニアリングプラスチックス社製「ノバミッド(登録商標)1020J」、粘度数182、ペレットサイズ:長さ3mm、径2.5mmの円筒状。

[0050] (2)無機粒子1:シリカ、富士シリシア化学社製「サイリシア310」、平均粒径2.5 μm 、比表面積300 m^2/g 、吸油量310 $\text{ml}/100\text{g}$ 。

[0051] (3)無機粒子2:ゼオライト、水沢化学社製「シルトンJC20」、平均粒径2.1 μm 、吸油量50 $\text{ml}/100\text{g}$ 。

[0052] (4)無機粒子3:焼成カオリン、エンゲルハード社製「サチントンNo. 5」、平均粒径0.8 μm 。

[0053] (5)シランカップリング剤: γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、日本ユニカ社製「A1100」。

[0054] (6)ビスアミド化合物:エチレンビスステアリン酸アミド、花王社製「カオーワックスEB」。

[0055] <表面処理無機粒子の製造法>

無機粒子(シリカまたはゼオライトまたは焼成カオリン)とシランカップリング剤を水で6倍に希釈した水溶液をスーパーミキサー中で80℃に加熱しながら攪拌、混合し、水を蒸発させた。次いで120℃で乾燥させ、表面処理した無機粒子を得た。

[0056] <フィルムの評価方法>

(1)ヘーズ:東京電色社製ヘーズメーターを用いて、ヘーズ値を測定した。

[0057] (2)滑り性:相対湿度65%および90%、温度23℃の条件下、平行移動式で静止摩擦係数(μs)を測定した。滑り性の指標である静止摩擦係数が1.0を超えるということは、ひっかかった状態を示す。例えば、静止摩擦係数が1.0を超えるフィルムを自動充填機などを用いて包材として使用するとき、フィルムが当該機械に引っかかってしまうという問題が起きる。従って、静止摩擦係数の最大許容値は、1.0である。

[0058] (3)製膜長時間連続成形性:Tダイ製膜機によって製膜開始後、2時間、4時間、6時間後に、フィルムの中央部を300mm×300mmの正方形に切り取り、その部分のダイライン発生の有無を肉眼で観察し、以下の基準で評価した。また同時に押出機への喰い込みの有無も観察し、安定性を○△×の3段階で評価した。

[0059] [表1]

○:ダイラインが認められなかった。

△:ダイラインが部分的に認められた。

×:フィルム全面にわたりダイラインが認められた。

[0060] (4)フィッシュアイの有無:製膜開始後1時間目のフィルムを2軸延伸した後、300mm×300mmの正方形に切り取り、その部分のフィッシュアイの有無を肉眼観察によって個数を数えた。通常約300 μ m以上のサイズのフィッシュアイを数えられる。

[0061] 実施例1:

ポリアミド樹脂、表面処理した無機粒子1(シリカ)、ビスアミド化合物を、92/5/3(重量比)の配合率でドライブレンドし、2軸押出機(日本製鋼所社製「TEX30」)を用い、250℃にて熔融混練、ペレット化し、乾燥して無機粒子およびビスアミド化合物を配合したマスターバッチを得た。そのマスターバッチ1.5重量部とビスアミド化合物粉末0.05重量部をポリアミド樹脂100重量部とドライブレンドし、フィルム用成形材料を得た。

[0062] この成形材料を、先端に幅600mmのTダイを装着した直径40mmの単軸押出機からなるTダイ式製膜機のホッパーに供給し、樹脂温度270℃、冷却ロール温度30℃にて、厚み135 μ mのフィルムを製膜した。押出機への喰い込みは安定しており順調に製膜ができた。その際、製膜開始後、2時間、4時間、6時間後のフィルムを用い

、ダイラインと称される筋状の外観不良の有無を肉眼で観察し長時間連続製膜安定性を評価した。また、製膜開始後1時間目のフィルムを120mm×120mmの正方形に切り取り、TM-Long社製二軸延伸機にて80℃で3×3倍の同時二軸延伸し、その後200℃の熱風オーブンにて30秒熱固定を行い、厚み15 μ mの2軸延伸フィルムを得た。その延伸フィルムのヘーズ値および静止摩擦係数を測定した。結果を表2に示した。

[0063] 比較例1:

ポリアミド樹脂、表面処理した無機粒子1(シリカ)、ビスアミド化合物を、99.83/0.075/0.095(重量比)の配合率でドライブレンドしてフィルム用成形材料を得た。この成形材料を用い、実施例1と同様にしてフィルムを製膜し、評価した。結果を表2に示した。

[0064] 比較例2:

表面処理した無機粒子1(シリカ)をポリアミド6の重合中に、ポリアミド6に対し0.075重量%となる量添加し、常法により重合し、粘度数182のポリアミド6樹脂を得た。このシリカ含有ポリアミド6樹脂のペレット(長さ3mm、径2.5mmの円筒状)にビスアミド化合物を0.095重量%となる量ドライブレンドしてフィルム用成形材料を得た。この成形材料を用い、実施例1と同様にフィルム製膜および評価を実施した。結果を表2に示した。

[0065] 比較例3:

ポリアミド樹脂、表面処理した無機粒子1(シリカ)を、95/5(重量比)の配合率でドライブレンドし、実施例1と同様に熔融混練して無機粒子を配合したマスターバッチを得た。そのマスターバッチ1.5重量部とビスアミド化合物粉末0.095重量部をポリアミド樹脂100重量部とドライブレンドしてフィルム用成形材料を得た。この成形材料を用い、実施例1と同様にフィルム製膜および評価を実施した。結果を表2に示した。

[0066] 比較例4:

ポリアミド、表面処理した無機粒子1(シリカ)、ビスアミド化合物を、87/10/3(重量比)の配合率でドライブレンドし、実施例1と同様に熔融混練して無機粒子およびビスアミド化合物を配合したマスターバッチを得た。そのマスターバッチ0.75重量部

とビスアミド化合物粉末0.0725重量部をポリアミド樹脂100重量部とドライブレンドしてフィルム用成形材料を得た。この成形材料を用い、実施例1と同様にフィルム製膜および評価を実施した。結果を表2に示した。

[0067] 比較例5:

ポリアミド樹脂、表面処理した無機粒子1(シリカ)、ビスアミド化合物を、88.67/5/6.33(重量比)の配合率でドライブレンドし、実施例1と同様に熔融混練して無機粒子およびビスアミド化合物を配合したマスターバッチを得た。そのマスターバッチ1.5重量部とポリアミド樹脂100重量部とをドライブレンドした。次いでこのブレンドを用い、実施例1と同様にフィルム製膜および評価を実施した。結果を表2に示した。

[0068] 実施例2:

実施例1で用いた無機粒子1(シリカ)を、表面処理した無機粒子2(ゼオライト)に変更した以外は実施例1と同様にしてフィルム用成形材料を得て、フィルムを製膜し、評価を行った。結果を表3に示した。

[0069] 比較例6:

比較例1で用いた無機粒子1(シリカ)を、表面処理した無機粒子2(ゼオライト)に変更した以外は比較例1と同様にして、フィルム用成形材料を得て、フィルムを製膜し、評価を行った。結果を表3に示した。

[0070] 比較例7:

比較例2で用いた無機粒子1(シリカ)を、表面処理した無機粒子2(ゼオライト)に変更した以外は比較例2と同様にして、フィルム用成形材料を得て、フィルムを製膜し、評価を行った。結果を表3に示した。

[0071] 比較例8:

比較例3で用いた無機粒子1(シリカ)を、表面処理した無機粒子2(ゼオライト)に変更した以外は比較例3と同様にしてフィルム用成形材料を得て、フィルムを製膜し、評価を行った。結果を表3に示した。

[0072] 実施例3:

実施例1の無機粒子1(シリカ)およびビスアミド化合物を配合したマスターバッチを0.5重量部、実施例2の無機粒子2(ゼオライト)およびビスアミド化合物を配合したマ

スターバッチを1.0重量部、及びビスアミド化合物粉末0.05重量部をポリアミド樹脂100重量部とドライブレンドし、フィルム用成形材料を得た。この成形材料を用い、実施例1と同様にフィルム製膜および評価を実施した。結果を表4に示した。

[0073] 実施例4:

実施例1で用いた無機粒子1(シリカ)を、表面処理した無機粒子3(焼成カオリン)に変更した以外は、実施例1と同様にしてフィルム用成形材料を得て、制膜および評価を行った。結果を表5に示した。

[0074] [表2]

		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
MB1 組成	ポリアミド	92	—	—	95	87	88.67
	無機粒子 (シリカ)	5	—	—	5	10	5
	ビスアミド	3	—	—	—	3	6.33
マスターバッチ (MB1) 配合量		1.5	—	—	1.5	0.75	1.5
ポリアミド		100	99.8	99.925	100	100	100
ビスアミド		0.05	0.095	0.095	0.095	0.0725	—
無機粒子 (シリカ)		—	0.075	0.075	—	—	—
最終 組成	ポリアミド	101.38	101.38	101.38	101.38	101.38	101.38
	無機粒子 (シリカ)	0.075	0.076	0.076	0.075	0.086	0.075
	ビスアミド	0.095	0.097	0.096	0.095	0.096	0.095
ヘーズ		1.5	2.0	1.3	1.5	1.6	1.5
滑り性 (65%)		0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.4
滑り性 (90%)		0.9	2.0	1.5	1.0	1.5	1.0
フィッシュアイ個数		27	> 300	25	77	> 300	70
ダイライン (2時間後)		○	△	○	○	○	○
ダイライン (4時間後)		○	×	△	○	△	△
ダイライン (6時間後)		○	×	△	△	△	△
喰い込み安定性		○	△	○	○	○	△

[0075] [表3]

		実施例 2	比較例 6	比較例 7	比較例 8
MB2 組成	ポリアミド	92	—	—	95
	無機粒子 (ゼオライト)	5	—	—	5
	ビスアミド	3	—	—	—
マスターバッチ (MB2) 配合量		1.5	—	—	1.5
ポリアミド		100	99.8	99.925	100
ビスアミド		0.05	0.095	0.095	0.095
無機粒子 (ゼオライト)		—	0.075	0.075	—
最終 組成	ポリアミド	101.38	101.38	101.38	101.38
	無機粒子 (ゼオライト)	0.075	0.076	0.076	0.075
	ビスアミド	0.095	0.097	0.096	0.095
ヘーズ		1.8	2.0	1.5	1.8
滑り性 (65%)		0.4	0.6	0.5	0.4
滑り性 (90%)		0.8	2.0	1.4	0.8
フィッシュアイ個数		17	> 300	32	86
ダイライン (2時間後)		○	○	○	○
ダイライン (4時間後)		○	△	○	○
ダイライン (6時間後)		○	×	△	△
喰い込み安定性		○	△	○	○

[0076] [表4]

		実施例 3
MB1 組成	ポリアミド	92
	無機粒子（シリカ）	5
	ビスアミド	3
マスターバッチ (MB1) 配合量		0.5
MB2 組成	ポリアミド	92
	無機粒子（ゼオライト）	5
	ビスアミド	3
マスターバッチ (MB2) 配合量		1.0
ポリアミド		100
ビスアミド		0.05
無機粒子（ゼオライト）		—
最終 組成	ポリアミド	101.38
	無機粒子（シリカ）	0.025
	無機粒子（ゼオライト）	0.05
	ビスアミド	0.095
ヘーズ		1.6
滑り性 (65%)		0.3
滑り性 (90%)		0.7
フィッシュアイ個数		24
ダイライン（2 時間後）		○
ダイライン（4 時間後）		○
ダイライン（6 時間後）		○
喰い込み安定性		○

[0077] [表5]

		実施例 4
MB3 組成	ポリアミド	92
	無機粒子（焼成カオリン）	5
	ビスアミド	3
マスターバッチ（MB3）配合量		1.5
ポリアミド		100
ビスアミド		0.05
無機粒子（焼成カオリン）		—
最終 組成	ポリアミド	101.38
	無機粒子（焼成カオリン）	0.075
	ビスアミド	0.095
ヘーズ		1.8
滑り性（65%）		0.5
滑り性（90%）		0.9
フィッシュアイ個数		30
ダイライン（2 時間後）		○
ダイライン（4 時間後）		○
ダイライン（6 時間後）		○
喰い込み安定性		○

[0078] 表2から明らかな様に、本発明のフィルム用成形材料を用いて成形された実施例1のフィルムは、同一添加剤組成の材料を用いて成形された比較例1～3のフィルムに比較して、透明性、滑り性、フィッシュアイやダイラインの有無等のフィルム品質が優れており、また、製膜の長期安定性も良好であった。

[0079] マスターバッチにおける、無機粒子およびビスアミド化合物の配合量が、本発明の範囲から外れる比較例4、5の材料から成形されたフィルムは、フィッシュアイや長期製膜の安定性に問題が発生する。このことからマスターバッチ中の無機粒子とビスアミド化合物の比率が無機粒子の分散に影響しており、凝集による粗大粒子がフィッシ

ュアイの発生や、ダイスの出口付近における樹脂の乱れた流れによるダイラインの発生に影響すると推測される。

[0080] シリカの代わりにゼオライト、ゼオライトとシリカ、カオリンを用いた実施例2～4の材料から得られたフィルムも実施例1と同様に品質が優れ、製膜の安定性も良好であった。

[0081] 以上から、本発明の成形材料は、得られるフィルムの、透明性、滑り性に優れ、ダイライン等の外観不良の発生が抑えられ、長時間連続安定が可能であることが判明した。また、滑り性が優れていることから印刷性にも優れていることは明らかと考える。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明のポリアミド樹脂フィルム用成形材料は、長時間連続製膜安定性に優れ、また、得られるフィルムは透明性、滑り性および印刷性が良好で、ダイライン等の外観不良が少ない優れた特性を有しているので、食品包装等の広い範囲において有用である。

[0083] 以上、現時点において、最も実践的であり、且つ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読みとれる発明の要旨或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、その様な変更を伴う場合も本発明の技術的範囲であると理解されなければならない。なお、本出願は、2004年10月6日付で出願された日本特許出願(特願2004-293153号)に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [1] (A)と(B)の合計を100重量部として、(A)ポリアミド樹脂ペレット90～99重量部と、(B)ポリアミド樹脂に無機粒子2～8重量%及びビスアミド化合物1～5重量%を配合したマスターバッチ10～1重量部と、(C)ビスアミド化合物粉体0.005～0.1重量部とを混合して成るフィルム用ポリアミド樹脂成形材料。
- [2] 無機粒子がシリカ、ゼオライト及びカオリンから選択される少なくとも1種である請求項1に記載のフィルム用ポリアミド樹脂成形材料。
- [3] 無機粒子がシランカップリング剤で表面処理されたものである請求項1又は2に記載のフィルム用ポリアミド樹脂成形材料。
- [4] (A)と(B)の合計を100重量部として、(A)ポリアミド樹脂ペレット90～99重量部と、(B)ポリアミド樹脂に無機粒子2～8重量%及びビスアミド化合物1～5重量%を配合したマスターバッチ10～1重量部と、(C)ビスアミド化合物粉体0.005～0.1重量部とをフィルム製造用押出機に供給し、成膜することを特徴とするポリアミド樹脂フィルムの製造方法。
- [5] (A)と(B)の合計を100重量部として、(A)ポリアミド樹脂ペレット90～99重量部と、(B)ポリアミド樹脂に無機粒子2～8重量%及びビスアミド化合物1～5重量%を配合したマスターバッチ10～1重量部と、(C)ビスアミド化合物粉体0.005～0.1重量部とを予め均一混合した後に、フィルム製造用押出機に供給する請求項4に記載のポリアミド樹脂フィルムの製造方法。
- [6] 請求項1～3の何れかに記載のポリアミド樹脂成形材料から成形されたポリアミド樹脂フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L77/00 (2006.01), **C08J3/22** (2006.01), **C08K3/00** (2006.01), **C08K5/20** (2006.01), **C08K9/06** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L77/00-C08L77/12 (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-309702 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 November, 2000 (07.11.00), Claims 1, 5, 6; Par. No. [0028] (Family: none)	1-6
A	JP 2002-348465 A (Unitika Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Claim 1; Par. Nos. [0017], [0024] to [0026] (Family: none)	1-6
A	JP 06-340807 A (Du Pont Kabushiki Kaisha), 13 December, 1994 (13.12.94), Claims 1, 2; Par. Nos. [0022], [0029] & WO 1994/014595 A2 & EP 0675795 A1 & US 5683817 A	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 November, 2005 (21.11.05)

Date of mailing of the international search report
06 December, 2005 (06.12.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C08L77/00** (2006.01), **C08J3/22** (2006.01), **C08K3/00** (2006.01), **C08K5/20** (2006.01), **C08K9/06** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C08L77/00 - C08L77/12** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-309702 A (三菱化学株式会社) 2000.11.07, 【請求項1】、【請求項5】、【請求項6】、【0028】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-348465 A (ユニチカ株式会社) 2002.12.04, 【請求項1】、【0017】、【0024】～【0026】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 06-340807 A (デュポン株式会社) 1994.12.13, 【請求項1】、【請求項2】、【0022】、【0029】 & WO 1994/014595 A2 & EP 0675795 A1 & US 5683817 A	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.11.2005

国際調査報告の発送日

06.12.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3639